

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 3月28日
Date of Application:

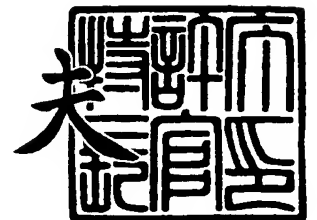
出願番号 特願2003-090395
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP 2003-090395]

出願人 本田技研工業株式会社
Applicant(s):


2004年 3月 4日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井 康夫



出証番号 出証特2004-3016852

 【書類名】 特許願

【整理番号】 H102-1717

【提出日】 平成15年 3月28日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01M 8/02

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内

【氏名】 宇都宮 政男

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内

【氏名】 辻 誠

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内

【氏名】 桑山 貴司

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内

【氏名】 大谷 輝幸

【特許出願人】

【識別番号】 000005326

【住所又は居所】 東京都港区南青山2丁目1番1号

【氏名又は名称】 本田技研工業株式会社

【代表者】 吉野 浩行



【代理人】

【識別番号】 100096884

【弁理士】

【氏名又は名称】 末成 幹生

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 053545

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0101517

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 燃料電池用金属製セパレータおよびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下地処理を施していないステンレス鋼板の表面に、金が面積率2.3～94%で被覆されていることを特徴とする燃料電池用金属製セパレータ。

【請求項2】 前記金の重量が 0.019 mg/cm^2 以上であることを特徴とする請求項1に記載の燃料電池用金属製セパレータ。

【請求項3】 前記金の重量が 1.76 mg/cm^2 以下であることを特徴とする請求項1または2に記載の燃料電池用金属製セパレータ。

【請求項4】 被覆された金の平均粒子径を $0.01\sim 50\text{ }\mu\text{m}$ としたことを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の燃料電池用金属製セパレータ。

【請求項5】 ステンレス鋼板の表面に、下地処理を施さずに酸性浴にて金めっきを施し、金を面積率2.3～94%で被覆させることを特徴とする燃料電池用金属製セパレータの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、固体高分子燃料電池の構成要素であって、燃料電池のガス通路を形成する金属製セパレータおよびその製造方法に関し、特に、電極構造体との間における良好な接触抵抗性を示すとともに、優れた耐食性を確保した金属製セパレータの製造技術に関する。

【0002】

【従来の技術】

固体高分子型燃料電池は、平板状の電極構造体(MEA: Membrane Electrode Assembly)の両側にセパレータが積層された積層体が1ユニットとされ、複数のユニットが積層されて燃料電池スタックとして構成される。電極構造体は、正極(カソード)および負極(アノード)を構成する一対のガス拡散電極の間にイオン交換樹脂などからなる電解質膜が挟まれた三層構造である。ガス拡散電極は

、電解質膜に接触する電極触媒層の外側にガス拡散層が形成されたものである。また、セパレータは、電極構造体のガス拡散電極に接触するように積層され、ガス拡散電極との間にガスを流通させるガス流路や冷媒流路が形成されている。このような燃料電池によると、例えば、負極側のガス拡散電極に面するガス流路に燃料である水素ガスを流し、正極側のガス拡散電極に面するガス流路に酸素や空気などの酸化性ガスを流すと電気化学反応が起こり、電気が発生する。

【0003】

上記セパレータは、負極側の水素ガスの触媒反応により発生した電子を外部回路へ供給する一方、外部回路からの電子を正極側に送給する機能を具備する必要がある。そこで、セパレータには黒鉛系材料や金属系材料からなる導電性材料が用いられており、特に金属系材料のものは、機械的強度に優れている点や、薄板化による軽量・コンパクト化が可能である点で有利であるとされている。金属製のセパレータは、ステンレス鋼やチタン合金などの耐食性を有する金属材料からなる薄板をプレス加工して断面凹凸状に成形したものが挙げられる。このようなセパレータに関しては種々の技術が開示されている（例えば、特許文献1参照）。

【0004】

【特許文献1】

特開平9-22708号公報

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記特許文献1に記載されたステンレス鋼からなるセパレータを用いた場合、黒鉛系のセパレータを用いた場合に比べて電極構造体との接触抵抗が大きい。接触抵抗の増大は発電性能の低下につながるので、接触抵抗を低減させるために、表面にめっきなどの手段で金を被覆することが行われている。金めっきは、通常、ステンレス鋼との密着性を高めるためにニッケルめっきによる下地処理を行っているが、金めっきにピンホールなどの欠陥が生じていると、下地処理の成分であるニッケルが溶出し易くなる。このため、従来のセパレータは金めっきを施しているにもかかわらず耐食性が低いという問題があった。また、

ニッケルの溶出は電解質膜のイオン交換量の低下や金めっきの剥離の進行を促すことから、接触抵抗の増大を招くといった問題もあった。

【0006】

よって本発明は、以上のような問題点を克服するため、ニッケルめっきによる下地処理を行わず金めっきを直接行うことを前提とした上で、優れた耐食性および接触抵抗性を確保した燃料電池用金属製セパレータを提供することを目的としている。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明の燃料電池用金属製セパレータは、下地処理を施していないステンレス鋼板の表面に、金が面積率2.3～94%で被覆されていることを特徴としている。本発明では、下地処理を施さず素材板の表面に直接めっきを行うことにより、金めっきにピンホールなどの欠陥があっても、下地成分の溶出が起こらない。このため金めっきが剥離しにくくなり、電極構造体との接触抵抗を低く抑えることができる。ステンレス鋼板に金を直接めっきした場合、ステンレス鋼板上の金の被覆挙動は以下のとおりである。

- 1) 初期の段階では、ステンレス鋼板上に金の粒子が核となって出現し、この粒子がステンレス鋼板上で成長する。この段階では金の面積率は2.3%未満であり、金はステンレス鋼板上に点状に存在する。
- 2) 中期の段階では、成長した粒子同士が互いに結び付き、徐々に金の面積率が高くなる。この段階では金の面積率は2.3～94%であり、金はステンレス鋼板上に島状またはまだら状に存在する。
- 3) 後期の段階では、ほぼ全面に金が被覆され、その後厚さ方向に被覆が進む。この段階では金の面積率は94%を越えており、金はステンレス鋼板上のほぼ全域に存在する。

以上のような金の被覆挙動を図1に示す。同図のA, B, Cで区画された領域が、それぞれ上記した初期、中期および後期の各段階に相当する。初期の段階（図の領域A）では、金の量が不足しているため、金属製セパレータの電極構造体との接触抵抗は極めて高いものとなる。また後期の段階（図の領域C）では、ステ

ンレス鋼板と金との間で異種金属間接触腐食が生ずるおそれがある。この場合の異種金属間接触腐食は、ステンレス鋼単体の溶液中での自然電位が、金の高い自然電位側に引き寄せられるために、母材であるステンレス鋼が溶液中でプラス側の電位に分極された状態となることによって起こる現象である。母材であるステンレス鋼の電位が臨界値を越えると、不動態膜が破壊され腐食が起こる。このため図の領域Cでは金属製セパレータの優れた耐食性が実現されない。したがって、上記した中期の段階（図の領域B）が好適な金の被覆範囲となる。本発明によれば、ステンレス鋼板の表面に金を面積率2.3～94%で被覆させること、すなわち金の面積率を図1に示す領域Bの範囲としたので、燃料電池用金属製セパレータの優れた耐食性および接触抵抗性を同時に実現することができる。なお、本発明では、金属の中では比較的柔らかい金をめっきしている。このことから、セパレータをステンレスのみから製造した場合に比して、セパレータ使用時にセパレータと接触する電極構造体の拡散層の摩滅を抑制することができる。したがって、拡散層の摩滅による拡散層のガス拡散性低下に基づく発電性能の低下を抑制することができる。

【0008】

このような燃料電池用金属製セパレータでは、金の重量が 0.019 mg/cm^2 以上であることが望ましい。ステンレス鋼板に金をめっきした場合、ステンレス鋼板上の金の単位面積当たりの重量（以下、単に「金の重量」という。）を徐々に増していくと、図2に示すように、金属製セパレータの電極構造体との接触抵抗は重量 0.019 mg/cm^2 未満では急激に低減するが、重量 0.019 mg/cm^2 以上ではほとんど低減しない。したがって、金の重量を 0.019 mg/cm^2 以上とすることで、本発明の一の目的である接触抵抗の低減をさらに高いレベルで達成することができる。

【0009】

また上記燃料電池用金属製セパレータでは、金の重量が 1.76 mg/cm^2 以下であることが望ましい。本発明者らは、 90°C 、 $\text{pH}3$ の硫酸に対するステンレス鋼単体の溶液中での自然電位（以下、単に「ステンレス鋼単体の自然電位」という。）が 0.48 V を越えた場合に、ステンレス鋼の不動態膜が破壊され

て腐食が起こるとの知見を得た。図3は、ステンレス鋼単体の自然電位と金の重量との関係を示すグラフである。上記したように、ステンレス鋼単体の臨界電位が0.48Vであることより、同図から金の重量が 1.76 mg/cm^2 以下ならばステンレス鋼板と金との間で異種金属間接触腐食が起こらないことが判る。したがって、金の重量を 1.76 mg/cm^2 以下とすることで、本発明の他の目的である耐食性の向上をさらに高いレベルで達成することができる。なお、図4は、1000h発電時の生成水中のFe濃度と金の重量との関係を示すグラフであり、上記臨界電位が0.48Vであることの裏付けとなっている。同図によれば、金の重量が 1.76 mg/cm^2 を越えると急激にFe濃度が増大し、発電耐久性が低下することが判る。これは金とステンレス鋼との間で異種金属間接触腐食が起こり、ステンレス鋼中の鉄が溶解したためである。

【0010】

また上記燃料電池用金属製セパレータでは、被覆された金の平均粒子径を0.01~50 μm とすることが望ましい。平均粒子径が小さい場合には、金の被覆層の中に多数の粒界が存在することとなり、導電率が悪化する。とくに、平均粒子径が0.01 μm 未満の場合には、導電率の悪化による接触抵抗の急激な増加が招来され、好ましくない。一方、平均粒子径が大きい場合には、導電率は向上するものの、被覆に要する目付量が増大する。とくに、平均粒子径が50 μm を超えた場合には、導電率がそれ以上向上しないので不経済であり、好ましくない。

【0011】

次に、本発明の燃料電池用金属製セパレータの製造方法は、ステンレス鋼板の表面に、下地処理を施さずに酸性浴にて金めっきを施し、金を面積率2.3~94%で被覆させることを特徴としている。本発明では、下地処理を施さず素材板の表面に直接めっきを行うことにより、金めっきにピンホールなどの欠陥があっても、下地成分の溶出が起こらない。このため金めっきが剥離しにくくなり、電極構造体との接触抵抗を低く抑えることができる。また、金めっきを酸性浴で行うことで、ステンレス鋼母材に対して金の密着性を高めることができる。そして、本発明では、ステンレス鋼板の表面に金を面積率2.3~94%で被覆させる

ことにより上述したとおり燃料電池用金属製セパレータの優れた耐食性および接触抵抗性を同時に実現することができる。なお、上述した理由により、金の重量は $0.019 \sim 1.76 \text{ mg/cm}^2$ 以下、被覆された金の平均粒子径は $0.01 \sim 50 \mu\text{m}$ とすることが望ましい。

【0012】

【実施例】

次に、本発明の実施例を説明する。

A. セパレータの製造

[製造例 1～10]

SUS316Lからなるステンレス鋼板を厚さ 0.2 mm まで圧延し、この圧延鋼から $100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$ の正形状の薄板を必要数切り出して得た。次に、これら薄板をプレス成形して、図5に示すようなセパレータの素材板を得た。この素材板は、中央に断面凹凸状の発電部を有し、その周囲に平坦な縁部を有している。

【0013】

次いで、素材板の両面を不動態化处理して母材表面に強固な酸化被膜を形成した。不動態化处理は、素材板をアセトンで10分間脱脂洗浄後、 30°C に保持した $10 \text{ wt}\%$ 硝酸液浴の中に10分間浸漬することによって行った。不動態化处理後は常温水による10分間の洗浄を2回行い、この後、乾燥させた。次に、素材板の両面に金めっきを行った。金めっきは、 30°C に保持し、電流密度が 1.0 A/dm^2 であり、 pH が $0.5 \sim 0.9$ に設定された青化金(2 g/L)のめっき浴に浸漬することにより行った。この場合、浸漬時間を1分、2分、3分、4分、7分、10分、15分、20分、25分、30分の10種類として、浸漬時間が長いほど金の重量が多くなるようにした。金めっき後、常温水による10分間の水洗を2回行い、製造例1～10のセパレータを得た。

【0014】

B. 表面の観察

上記製造例1～10のセパレータの表面を顕微鏡で観察して、金の存在状況を確認した。表1にその結果を示す。製造例1～3では点状に、製造例4～8では

島状またはまだら状に、製造例 9, 10 ではほぼ全面に金がめっきされていることが判明した。このうち、金めっき処理の時間が 7 分のもの（製造例 5）の表面を走査電子顕微鏡で観察した。図 6 はその SEM 写真であり、金めっきによって、母材表面に粒子状の金が島状に存在して析出していることが判る。

【0015】

【表 1】

	金めっき 処理時間(分)	金の存在 状況	面積率 (%)	金の重量 (mg/cm ²)
製造例 1	1	点状	0.5	0.004
製造例 2	2	点状	0.8	0.007
製造例 3	3	点状	2.2	0.019
製造例 4	4	島状またはまだら状	4	0.08
製造例 5	7	島状またはまだら状	8.5	0.35
製造例 6	10	島状またはまだら状	19	0.65
製造例 7	15	島状またはまだら状	39	1.22
製造例 8	20	島状またはまだら状	75	1.76
製造例 9	25	ほぼ全面	95	2.16
製造例 10	30	ほぼ全面	98	2.64

【0016】

C. 金の面積率の測定

10000 倍の SEM 写真から粒子状の金の被覆面積を画像解析ソフトを用いて求め、金の面積を計算によって求めた。具体的には、任意に 30 箇所を選択し、各選択箇所の全視野における金の面積率を求め、平均値を算出した。この算出した平均値を表 1 に併記する。

【0017】

D. 金の重量の測定

上記製造例 1～10 のセパレータにつき、金の重量を、次のようにして測定した。各セパレータを王水に溶解させ、その溶液中に含まれる金の重量を誘導結合プラズマ発光分光分析装置（セイコー電子工業製 SPS-4000 型）を用いて定量分析し、その値から金の重量を算出した。その結果を表 1 に併記する。

【0018】

E. 初期の接触抵抗の測定

10 種類のセパレータにつき、次の方法で初期の接触抵抗を測定した。2 枚の

セパレータで電極構造体のガス拡散層の表面を構成するカーボンペーパーを挟み、これを2枚の電極板で挟み、さらに電極板に対するセパレータの面圧が 5 kg/cm^2 になるように荷重をかけ、試験体をセットした。そして、2枚のセパレータ間に電流を流し、セパレータ間の電圧降下から接触抵抗を求めた。表2にその結果を示す。金が島状またはまだら状に存在する製造例4～8およびほぼ全面に存在する製造例9、10では優れた接触抵抗性を示すことが判る。

【0019】

【表2】

	接触抵抗 ($\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$)	自然電位 (V)	1000h発電時の生成 水中のFe濃度(ppm)
製造例1	30.0	0.180	3
製造例2	20.7	0.181	3
製造例3	8.3	0.198	3
製造例4	8.0	0.223	4
製造例5	8.0	0.268	4
製造例6	7.7	0.342	4
製造例7	7.8	0.402	5
製造例8	7.7	0.481	5
製造例9	7.7	0.531	240
製造例10	7.8	0.532	250

【0020】

F. 自然電位測定

90℃、pH3の硫酸中での自然電位を飽和カロメル電極を用いて測定した。測定には、北斗電工製のHZ-3000を用いた。その結果を表2に併記する。金が点状に存在する製造例1～3および島状またはまだら状に存在する製造例4～8では優れた自然電位を示すことが判る。

【0021】

G. 1000h発電時の生成水中のFe濃度の測定

各セパレータに定電流(0.5 A/cm^2)を1000hの間流し、発電耐久性を調査した。生成水を採取し、ICP-MS(誘導結合プラズマ質量分析法、横河アナリティカルシステムズ製HP4500型)を用いてFe濃度を測定した。その結果を表2に併記する。金が点状に存在する製造例1～3および島状またはまだら状に存在する製造例4～8では優れた発電耐久性を示すことが判る。

【0022】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、下地処理を施していないステンレス鋼板の表面に、金が面積率2.3～94%で被覆されていることで、燃料電池用金属製セパレータの優れた耐食性および接触抵抗性を実現することができる。よって本発明は、好適な燃料電池用金属製セパレータを製造することができる点で有望である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 金の面積率と金の重量との関係を示すグラフである。

【図2】 接触抵抗と金の重量との関係を示すグラフである。

【図3】 自然電位と金の重量との関係を示すグラフである。

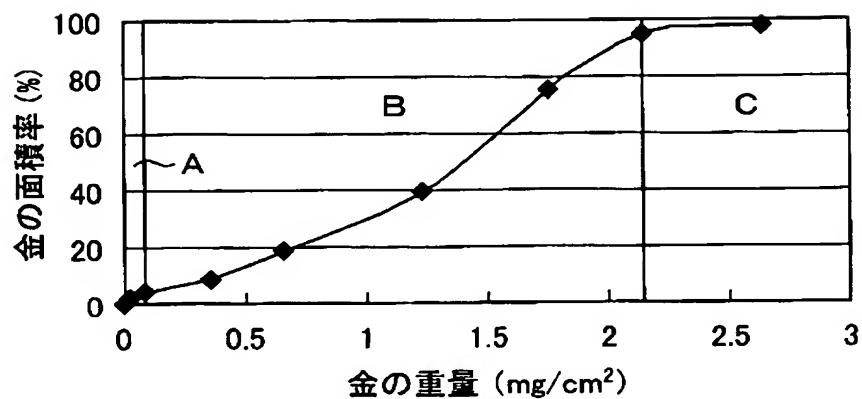
【図4】 1000h発電時の生成水中のFe濃度と金の重量との関係を示すグラフである。

【図5】 本発明の実施例で製造されるセパレータの写真である。

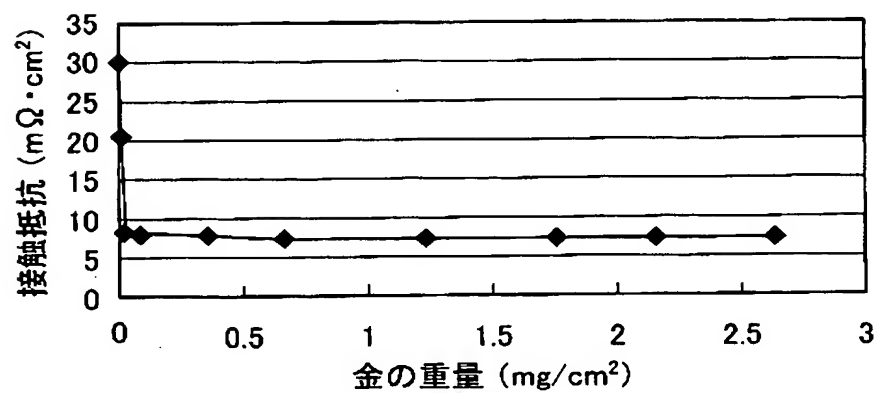
【図6】 製造例5のセパレータのSEM写真である。

【書類名】 図面

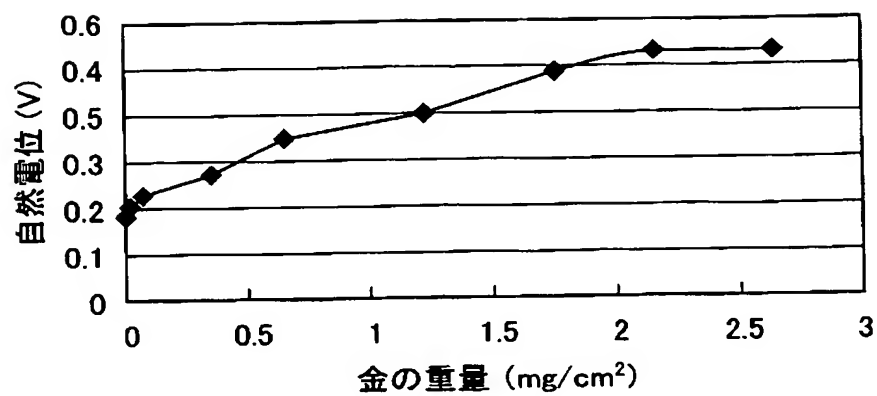
【図 1】



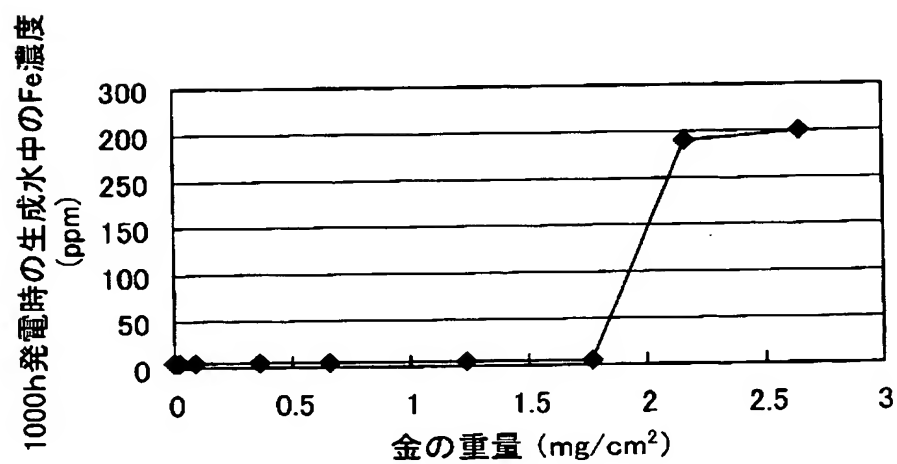
【図 2】



【図 3】

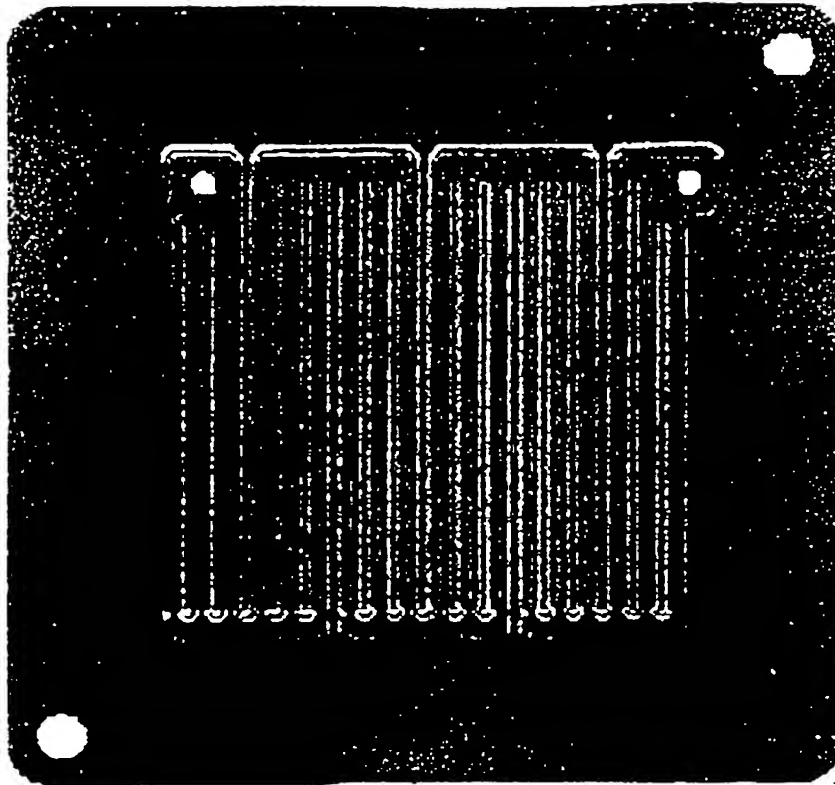


【図 4】



【図 5】

図面代用写真



【図 6】

図面代用写真



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ニッケルめっきによる下地処理を行わず金めっきを直接行うことを前提とした上で、優れた耐食性および接触抵抗性を確保した燃料電池用金属製セパレータを提供する。

【解決手段】 下地処理を施していないステンレス鋼板の表面に、金を面積率 23～94%で被覆する。

【選択図】 図 6

特願 2 0 0 3 - 0 9 0 3 9 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 5 3 2 6]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 9 月 6 日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都港区南青山二丁目 1 番 1 号
氏 名	本田技研工業株式会社